

(Partial Translation)

**(11) Publication number: JP 8-34619 A**

(43) Date of publication of application: February 6, 1996

(21) Application number: 6-172746

(22) Date of filing: July 25, 1994

(71) Applicant: Cataler Kogyo Kabushiki Kaisha

7800, Chihama, Daito-cho,

Ogasa-gun, Shizuoka-ken, [Japan]

(72) Inventors: Toshiyuki NANAMI, et al.

---

(54) [Title of the Invention]

A Process to Recover Noble Metals from Metal Carrier Catalyst

[Claims]:

[Claim 1] A process to recover noble metals from metal carrier catalyst which process comprises dipping a metal carrier catalyst which is composed of a metallic carrier substrate having formed thereon a refractory inorganic oxide layer, which layer contains noble metals, in a solution of 30 volume % or more of sulfuric acid and/or phosphoric acid, heating said solution and dissolving catalytic layer of the metal carrier catalyst, thereby separating the metal carrier catalyst into metallic carrier substrate and catalytic layer, and thus recovering noble metals from the resultant solution and from undissolved residue of the catalytic layer.

[Claim 2] A process of claim 1 to recover noble metals from metal carrier catalyst wherein metallic carrier substrate is composed of refractory metal selected from the group consisting of stainless steel and iron-chromium-aluminum alloy.

[Claim 3] A process of claim 1 to recover noble metals from metal carrier catalyst wherein refractory inorganic oxide is mainly composed of alumina.

[Claim 4] A process of claim 1 to recover noble metals from metal carrier catalyst wherein dissolution temperature is 100°C or higher.

[0031] Comparative Example 6

The amount of noble metals and the solubility of iron (Fe) and chromium (Cr) in each of metallic carrier substrate, undissolved residue and solution were measured in the same manner as in Example 1 except that 30 volume % of sulfuric acid solution was replaced with 45 volume % of nitric acid solution. Results are shown in Table 4 below.

[0032]

[Table 4]

Table 4

(Unit: weight %)

		Pt	Pd	Rh	Fe	Cr
Example 6	Metallic carrier substrate	4.5	17.3	7.5	98.4	97.2
	Solution	1.2	0.8	0.5	1.6	2.8
	Undissolved residue	94.3	81.9	92.0	—	—
Comparative Example 5	Metallic carrier substrate	54.4	51.1	61.2	51.5	55.4
	Solution	2.7	5.5	0.8	39.3	36.8
	Undissolved residue	42.9	43.4	38.0	9.2	7.8
Comparative Example 6	Metallic carrier substrate	99.8	96.4	100	99.6	99.5
	Solution	0.2	3.6	0	0.4	0.5
	Undissolved residue	—	—	—	—	—

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

**特開平8-34619**

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 55/00				
B 0 1 D 53/86	Z A B,			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 2 E	
	審査請求	未請求	請求項の数 4	O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-172746

(22) 出願日 平成6年(1994)7月25日

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 名波 鋭幸

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

(72) 発明者 近藤 栄作

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

(72) 発明者 榊原 吉延

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 メタル担体触媒からの貴金属回収方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、メタル担体触媒について、メタル担体基材と触媒層とを効率的に分離して貴金属を効率的に回収する方法を提供することを目的とする。

【構成】メタル担体基材上に耐火性無機酸化物の層が形成され、かつ該耐火性無機酸化物の層中に貴金属を含有するメタル担体触媒を、30容量%以上の硫酸および／または磷酸の溶液中に浸漬し、加熱してメタル担体触媒の触媒層を溶解することによって、メタル担体触媒をメタル担体基材と触媒層とに分離し、溶解液および触媒層の未溶解残渣から貴金属を回収する、メタル担体触媒からの貴金属回収方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタル担体基材上に耐火性無機酸化物の層が形成され、かつ該耐火性無機酸化物の層中に貴金属を含有するメタル担体触媒を、30容量%以上の硫酸および／または磷酸の溶液中に浸漬し、加熱してメタル担体触媒の触媒層を溶解することによって、メタル担体触媒をメタル担体基材と触媒層とに分離し、溶解液および触媒層の未溶解残渣中から貴金属を回収することを特徴とするメタル担体触媒からの貴金属回収方法。

【請求項 2】 メタル担体基材が、ステンレスおよび鉄-クロム-アルミニウム合金からなる群より選ばれた耐火性金属から構成されたものである請求項 1 記載のメタル担体触媒からの貴金属回収方法。

【請求項 3】 耐火性無機酸化物の主成分が活性アルミナである請求項 1 記載のメタル担体触媒からの貴金属回収方法。

【請求項 4】 溶解温度が100℃以上である請求項 1 記載のメタル担体触媒からの貴金属回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排気ガス浄化用として使用する触媒から貴金属を回収する方法に関し、詳しくは、自動車等の内燃機関からの排気ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を同時に除去する、排気ガス浄化用として使用するメタル担体触媒からの貴金属回収方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を同時に除去する触媒として、ペレットタイプやセラミック製のハニカム触媒が多く用いられ、最近高耐熱性担体としてメタル担体が使用されてきた。

【0003】 この中、ペレットタイプやセラミック製のハニカム触媒については、既に各種回収方法が量産プラントにて実施されているが、メタル担体触媒からの貴金属回収方法については、これまでの技術をそのまま用いることはできない。

【0004】 すなわち、酸溶解の場合、従来のセラミックタイプのハニカム触媒では、基材のセラミックは、酸に対して安定なため貴金属のみを選択的に溶解できるが、メタル担体触媒の場合は、まず基材のメタルを溶解し、次に貴金属を溶解するため、薬品の使用量が膨大となる。また、溶解液中からの貴金属の回収、排水処理等も難しくなる。

【0005】 また、乾式製錬の場合、貴金属含有量の低いセラミック触媒を鉄や銅などの重金属と一緒に溶融し、貴金属を鉄や銅内に濃縮し、高品位鉱とする事で回収効率を高めているが、メタル担体触媒の場合、基材

のメタルの割合が高く、高品位鉱とするのがむづかしい。

【0006】 メタル担体触媒からの貴金属回収方法については、新規の技術による回収検討がなされており、例えば、特開平 4-99826 号公報では、メタル担体触媒を脆化温度以下に冷却して粉碎し、担体金属と触媒層とに分離する貴金属の分離方法について検討されている。

## 【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】 上記従来の酸による触媒の溶解では、メタル担体触媒の場合、メタル担体基材全てを溶解しなくてはならず、上記のように、使用する薬品の量が莫大となり、また、溶解液の排水処理等の問題もあり、実用化が難しい。

【0008】 乾式製錬の場合、上記のように、メタル担体基材のメタルの割合が高く、高品位鉱とするのがむづかしい。特開平 4-99826 号公報記載の方法では、分離に要するコストが膨大となることが予想される。

20 【0009】 以上からして、メタル担体触媒については、メタル担体基材と触媒層とを効率的に分離する技術の開発が強く望まれている。本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、メタル担体触媒について、メタル担体基材と触媒層とを効率的に分離して貴金属を効率的に回収する方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

30 【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記に鑑み、鋭意研究した結果、メタル担体触媒のメタル担体基材と触媒層とを効率的に分離する方法の開発に成功し、本発明に至った。すなわち、本発明のメタル担体触媒からの貴金属回収方法は、メタル担体基材上に耐火性無機酸化物の層が形成され、かつ該耐火性無機酸化物の層中に貴金属を含有するメタル担体触媒を、30容量%以上の硫酸および／または磷酸の溶液中に浸漬し、加熱してメタル担体触媒の触媒層を溶解することによって、メタル担体触媒をメタル担体基材と触媒層とに分離し、溶解液および触媒層の未溶解残渣中から貴金属を回収することを特徴とする。

40 【0011】 本発明の方法におけるメタル担体基材は、一体型構造担体で耐火性金属から構成されたものであり、その構造は例えばハニカム状または三次元構造を有しているものである。耐火性金属としては、ステンレス、または鉄（Fe）-クロム（Cr）-アルミニウム（Al）合金等が用いられる。また、メタル担体基材上の層を形成する耐火性無機酸化物としては、活性アルミナ、ジルコニア等が使用される。

50 【0012】 本発明の方法において使用する硫酸および／または磷酸の溶液は、30容量%以上の濃度のものである。硫酸および／または磷酸の溶液の濃度が30容量%未満であると、メタル担体基材と触媒層とを分離する能力が低下し、かつ、メタル担体基材の溶解が大とな

る。

【0013】溶解温度に関しては特に限定されないが、メタル担体基材と触媒層とを効率よく、しかも短時間で分離するために100℃以上の温度が好ましい。また、硫酸および／または磷酸の溶液の濃度が50容量%以上で、かつ、溶解温度が150℃以上であることがより好ましい。なお、溶解時間については、特に限定されないが、触媒層の耐火性無機酸化物のアルミナ等が溶解しているときは反応が穏やかで、メタル担体基材のメタル成分が溶解しだすと反応が激しくなるので、この変曲点を溶解時間の終点とすることが望ましい。

【0014】本発明において用いられる溶解液および触媒層の未溶解残渣中からの貴金属回収方法については、従来の方法が適用できる。例えば、貴金属が溶解している溶液から貴金属を回収する方法については、溶液を水素等の還元性物質で還元し、貴金属を析出させる方法を使用することができる。また、未溶解残渣中からの貴金属回収方法については、未溶解残渣を王水で溶解後、従来の方法で貴金属を回収することができる。

#### 【0015】

【作用】本発明の方法においては、メタル担体触媒を30容量%以上の硫酸および／または磷酸の溶液を使用して処理することにより、耐火性無機酸化物中の水（酸素）を硫酸および／または磷酸の脱水作用で除去することで、メタル担体基材と触媒層との強固の結合を弱め、触媒層の溶解または剥離をより効果的に促進できるものと考えられる。一方、メタル担体基材に対しては、硫酸および／または磷酸の酸化力の作用により、その溶解が抑えられているものと考えられる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例につき説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例によって限定されるものではないことはいうまでもない。

#### 実施例 1

直径80mm、長さ105mm（容量527cc）のメタル担体基材に活性アルミナを80gコートし、触媒担体1L当たり白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）をそれぞれ0.4g、0.8g、0.2g担持した触媒を、2000ccのエンジンの排気管に取り付け、ガス雰囲気は理論空燃比、入りガス温度が900℃で50時間耐久試験して、耐久したメタル担体触媒を得た。

【0017】直径30mm、長さ17mm（容量約12cc）に切り出した上記の耐久したメタル担体触媒を、このメタル担体触媒全体が浸るように30容量%の硫酸

溶液中に浸漬し、該硫酸溶液を100℃で30分間加熱してメタル担体触媒の触媒層を溶解し、メタル担体触媒を、メタル担体基材と触媒層とに分離した。つぎに、メタル担体触媒を硫酸溶液中から取り出した後、純水で水洗し、水洗液は溶解液と一緒にし、溶解液中の未溶解残渣分を濾過して、メタル担体基材と未溶解残渣と溶解液とに分別した。このメタル担体基材と未溶解残渣と溶解液とについて、それぞれ貴金属量を分析し、分離率を求め、その結果を下記表1に示した。

- 10 【0018】また、メタル担体基材の構成成分である鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果をも下記表1に示した。

#### 実施例 2

硫酸溶液濃度を50容量%にした以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果を下記表1に示した。

#### 【0019】実施例 3

- 20 硫酸溶液濃度を70容量%にした以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果を下記表1に示した。

#### 【0020】比較例 1

硫酸溶液濃度を20容量%にした以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果を下記表2に示した。

- 30 【0021】比較例 2

硫酸溶液濃度を10容量%にした以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果を下記表2に示した。

#### 【0022】比較例 3

- 40 硫酸溶液の代わりに純水を用いた以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄（Fe）およびクロム（Cr）の溶解率を測定し、その結果を下記表2に示した。

#### 【0023】

#### 【表1】

表 1

(単位: 重量%)

		P t	P d	R h	F e	C r
実 施 例 1	メタル担体基材	29.8	32.2	29.0	92.1	90.8
	溶 解 液	10.8	0.8	17.3	7.9	9.2
	未 溶 解 残 渣	59.4	67.0	53.7	—	—
実 施 例 2	メタル担体基材	13.4	20.3	14.1	97.5	96.8
	溶 解 液	21.7	1.1	32.8	2.5	3.2
	未 溶 解 残 渣	64.9	78.6	53.1	—	—
実 施 例 3	メタル担体基材	7.9	19.8	7.5	98.8	98.3
	溶 解 液	25.8	8.6	41.1	1.2	1.7
	未 溶 解 残 渣	66.3	71.6	51.4	—	—

【0024】

\* \* 【表2】

表 2

(単位: 重量%)

		P t	P d	R h	F e	C r
比 較 例 1	メタル担体基材	87.9	90.8	87.0	81.3	78.8
	溶 解 液	2.1	0.4	0.9	18.7	21.2
	未 溶 解 残 渣	10.0	8.8	12.1	—	—
比 較 例 2	メタル担体基材	92.8	94.1	92.9	74.4	73.1
	溶 解 液	1.0	0.3	0.8	25.6	26.9
	未 溶 解 残 渣	6.2	5.6	6.3	—	—
比 較 例 3	メタル担体基材	100	100	100	100	100
	溶 解 液	0	0	0	0	0
	未 溶 解 残 渣	—	—	—	—	—

【0025】実施例4

硫酸溶液濃度を50容量%、溶解温度を150℃、および溶解時間を15分とした以外は、実施例1と同様に  
して、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞ  
れにつき、貴金属量ならびに鉄 (F e) およびクロム

(C r) の溶解率を測定し、その結果を下記表3に示し  
た。

【0026】実施例5

硫酸溶液濃度を50容量%および溶解温度を150℃と  
した以外は、実施例1と同様にして、メタル担体基材、

未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄 (Fe) およびクロム (Cr) の溶解率を測定し、その結果を下記表 3 に示した。

【0027】比較例 4

硫酸溶液濃度を 50 容量%、溶解温度を室温 (25℃)、および溶解時間を 70 時間とした以外は、実施例 \*

表 3

\* 1 と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄 (Fe) およびクロム (Cr) の溶解率を測定し、その結果を下記表 3 に示した。

【0028】

【表 3】

(単位: 重量%)

		Pt	Pd	Rh	Fe	Cr
実施例 4	メタル担体基材	3.7	18.4	7.2	97.7	96.0
	溶解液	24.8	0.9	38.7	2.3	4.0
	未溶解残渣	71.5	80.7	54.1	—	—
実施例 5	メタル担体基材	6.2	13.4	5.3	72.5	51.1
	溶解液	1.5	0.5	0.7	27.5	48.9
	未溶解残渣	92.3	86.1	94.0	—	—
比較例 4	メタル担体基材	99.9	89.3	100	99.8	99.9
	溶解液	0.1	10.7	0	0.2	0.1
	未溶解残渣	0	0	0	—	—

【0029】実施例 6

硫酸溶液を磷酸溶液に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄 (Fe) およびクロム (Cr) の溶解率を測定し、その結果を下記表 4 に示した。

【0030】比較例 5

30 容量%の硫酸溶液を 25 容量%の塩酸溶液に代え、溶解温度を 25℃とした以外は、実施例 1 と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄 (Fe) およびクロム

(Cr) の溶解率を測定し、その結果を下記表 4 に示した。

【0031】比較例 6

30 容量%の硫酸溶液を 45 容量%の硝酸溶液に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、メタル担体基材、未溶解残渣および溶解液のそれぞれにつき、貴金属量ならびに鉄 (Fe) およびクロム (Cr) の溶解率を測定し、その結果を下記表 4 に示した。

【0032】

【表 4】

表 4

(単位: 重量%)

		P t	P d	R h	F e	C r
実施例 6	メタル担体基材	4. 5	17. 3	7. 5	98. 4	97. 2
	溶 解 液	1. 2	0. 8	0. 5	1. 6	2. 8
	未 溶 解 残 渣	94. 3	81. 9	92. 0	—	—
比較例 5	メタル担体基材	54. 4	51. 1	61. 2	51. 5	55. 4
	溶 解 液	2. 7	5. 5	0. 8	39. 3	36. 8
	未 溶 解 残 渣	42. 9	43. 4	38. 0	9. 2	7. 8
比較例 6	メタル担体基材	99. 8	96. 4	100	99. 6	99. 5
	溶 解 液	0. 2	3. 6	0	0. 4	0. 5
	未 溶 解 残 渣	—	—	—	—	—

## 【0033】

【発明の効果】メタル担体触媒の場合、その大部分が鉄、クロム成分となり、セラミックモノリス触媒の回収で行われているような酸による湿式抽出や、鉄や銅中に貴金属を濃縮し回収するような乾式技術をそのまま応用することは大変難しい。そこで前処理としてメタル基材と触媒層とを効率よく分離できれば、分離された触媒層からの貴金属回収を容易に行うことができるけれども、\*30

\* 貴金属の高回収率を求めながらメタル基材の混入を極力抑えようとする、分離だけでも多大な工数やコストが必要となってしまう、実用化が困難である。

【0034】本発明の方法を用いれば、上記表1乃至上記表4に示す結果から明らかなように、比較例に比べて、簡単にかつ効率的に触媒層とメタル基材とを分離し、貴金属を効率的に回収することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 53/96

B 0 1 J 23/86

23/94

23/96

38/60

B 0 9 B 3/00

C 2 2 B 7/00

11/00

11/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B A

Z A B A

Z A B A

Z A B

B

B 0 1 D 53/36

B 0 9 B 3/00

1 0 2 B

Z A B

3 0 4 L